A RÉZ MENNYILEGES MEGHATÁROZÁSA HYDROGÉNHYPOFOSZFITTAL

IRTA:

WINDISCH RIKÁRD DR

KÜLÖNLENYOMAT

A «KISÉRLETÜGYI KÖZLEMÉNYEK» XV. KÖTET (1912.) 2. FÜZETÉBŐL



BUDAPEST
PALLAS RÉSZVÉNYTÁRSASÁG NYOMDÁJA
1912.

A réz mennyileges meghatározása hydrogén-hypofoszfittal.

Irta: Windisch Rikárd dr.

Bevezetés.

A mezőgazdaság egyre fokozódó mennyiségekben használja a növényi paraziták elleni küzdelemben a réz sóit. Ezek közül legnagyobb mennyiségben a rézgálicot fogyasztja, a melyet nagy mennyiségben felhasznál a szőlő- és egyéb növények permetezésénél, valamint a vetőmag csávázásánál is. A rézgálic elég drága anyag. Használati értéke fennti célokra tisztaságától függ.

Ezért e készítmény nálunk törvényes védelemben részesül. Az 1895. évi XLVI. t.-c. a rézgálicot is védelmezi, s mezőgazdasági célokra csak olyan hozható forgalomba, a mely tiszta, legalább 98%-os. Legfeljebb 0·5% ferrószulfátot tartalmazhat.

Agrikulturkémiai vizsgálatokkal foglalkozó laboratoriumok elég gyakran kénytelenek rézgálicot vizsgálni. Az 1895. évi XLVI. t.-c. végrehajtásával megbízott laboratoriumokban is gyakori művelet a rézgálic elemzése.

A rézgálic vizsgálatánál hivatalból *de Häen* térfogatos — jodométriás eljárás — módszere van előírva.

A térfogatos elemzési eljárásokhoz szükséges oldatok készítése s azok beállítása hosszadalmas művelet.

Amidőn egyszerre sok rézgálic mintát kell megvizsgálni az említett eljárás igen alkalmas. A kész beállított oldatokkal sok minta vizsgálata gyorsan és pontosan elvégezhető. A mezőgazdaság a rézgálicot különböző időszakokban szükségli. Más-más időben történik a különböző növények permetezése rézgálicoldatokkal. Más időszakban a vetőmag csávázása.

A rézgálicminták vizsgálatát tehát nem egy rövid időközben kell végeznünk, hanem az év különböző szakában. Időközben is kerülnek egyes minták vizsgálatra. Ilyen esetekben a térfogatos elemzési eljárás

helyett alkalmasabb egy megbízható gravimétriás. Ez pontos legyen, rövid időt vegyen igénybe és ne igényeljen különösebb gyakorlati tapasztalatokat.

A réz mennyileges meghatározására nagy számban ajánlottak elemzési eljárásokat. Kérdés, melyiket válasszuk ezek közül?

A réz mennyilegesen *Treadwell*[1] szerint kuprioxyd, kuproszulfid, fémréz és rézrhodanür alakjában határozható meg. «A kuprioxyd alakjában történő mennyileges réz meghatározásnál a szerves anyagoktól és ammonsóktól mentes rézsóoldatot porcelláncsészében forrásig hevítjük és cseppenkint tiszta kálilúggal mindaddig elegyítjük, míg a csapadék sötétbarna színű nem lesz, s ezen színét meg is tartja a csapadék felett álló oldat pedig gyengén lúgos. A leülepedő kuprioxydot előbb ülepítés közben, majd a szűrőn forró vízzel jól kimossuk. Ezután kiszárítjuk a szűrőt, a csapadékot lemért porcellántégelybe tesszük, a szűrőpapirt platinadrót tekercsben elégetjük e maradékot a tégelybe tesszük s ezt Bunsen-láng felett izzítjuk, s végezetül lehülés után lemérjük. Ez eljárás helyesen végrehajtva majdnem az elméleti értéket szolgáltatja. Az eredmények azonban többnyire egy kissé magasabbak.»

Saját tapasztalataim alapján ismerem e módszert. Pontos eredményeket ád. A módszer hátrányai rézgálic vizsgálatánál nézetem szerint az alábbiak: 1 gr.-nál több rézgálicot nem tanácsos munkába venni, mert a csapadék összegyűjtése és kimosása nehézségekbe ütközik.

A csapadék mennyileges összegyűjtése — veszteség elkerülése — nehéz, hosszadalmas és különösebb gyakorlatot is kíván.

A kuprioxyd kerekszámban 80% fémrezet tartalmaz. Csekély veszteség is, miután a hiba megszázszorozódik jelentékeny eltéréseket eredményezhet.

A legpontosabb és legkényelmesebb rézmeghatározási eljárásnak a *Gibbs* által már 1864-ben ajánlott elektrolytikus módszert mondják. Ehhez azonban különleges berendezések szükségesek és a meghatározás hosszú időt — 12 óráig tart az áram hatása — igényel.

A svájci[2] analytikai kémikusok agrikulturkémiai szakosztálya 1905. szeptember hó 23-án *Chur*-ban tartott ülésén foglalkozott mindama kén- és réztartalmú testek vizsgálatával és megítélésével, melyeket a gazdák a szőlőbetegségek elleni küzdelemben felhasználnak.

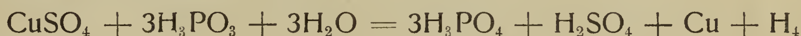
A rézgálic vizsgálatánál az alábbi módszert ajánlják: 10 gr. feloldandó néhány csepp kénsavval 500 cm^3-re. Ez oldat 50 cm^3-éből (1 gr. eredeti anyag) a réz vagy mint szulfür vagy elektrolytikus úton határozható meg. A kereskedelmi rézgálic legalább 98% tiszta kristályos rézgálicot tartalmazzon.

[1] Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. 1905. II. kötet 126. lap.

[2] Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie. 1906. 45. kötet 760. lap.

A *Pharmaceutical Journal* 29. kötetében jelent meg *P. B. Dallimore* «a rézgálic gravimétriai vizsgálata» című dolgozata. Minden utánjárás dacára nem tudtam e dolgozat eredetijét megszerezni csupán csak annak kivonatos ismertetését.[1] Eljárása azon alapszik, hogy az alfoszforossav a rézsóit fémrézzé redukálja. A kivált fémrezet előbb vízzel, majd alkohollal és aetherrel jól kimossa, majd levegőn történő szárítás után porcellántégelyben állandó súlyig történő hevítés által kuprioxyddá változtatja és ezt leméri. Egy meghatározáshoz 3 gr. rézgálicot mér le. Módszerét gyorsnak mondja, mely más módszerekkel egyező eredményeket ád. E rövid ismertetés alapján ez utóbb említett módszert igen alkalmasnak igérkezőnek láttam és elhatároztam az eljárás felülvizsgálatát és gyakorlati kipróbálását.

Mindenekelőtt átnéztem a rendelkezésemre álló irodalmat. Véletlenségből elsőben a foszforossav[2] (H_3PO_3) tárgyalásánál említett azon megjegyzés került kezeim közé, mely szerint ez a vegyület a rézsóival az alábbi cserebomlásra lép:



$$CuSO_4 + 3H_3PO_3 + 3H_2O = 3H_3PO_4 + H_2SO_4 + Cu + H_4$$

Elsőben foszforossavval végeztem kisérleteimet tehát.

Fennti egyenlet értelmében a rézsói a foszforossavval tökéletesen redukálhatók. Kisérleteim, a melyeket *Merck*-től és *Kahlbaum*-tól beszerzett foszforossavval (oldatokkal) és kupriszulfát oldatokkal végeztem, nem támogatták az előző feltevést. Nem akarom részletezni a végzett kisérleteket. A legváltozatosabb kisérleti viszonyok között végezve a redukciót annak lefolyása tökéletes sohasem volt, s a réz teljesen le nem vált.

Ekkor *Than*[3] nagy munkájában, a hypofoszfitek jellemzése című fejezetben azt a megjegyzést találtam, hogy ezek melegítéskor hydrogénfoszfidot fejlesztenek és foszfátokká változnak, ezért *hatalmas redukáló anyagok.* Ezután további kisérletemet nátriumhypofoszfit oldatokkal végeztem.

Részletesen későbben ismertetem saját kisérleteimet. Előbb tiszta kupriszulfátoldatokkal kisérleteztem és megállapítottam, hogy ezek nátriumhypofoszfitoldatokkal tökéletesen redukálhatók. Megállapítottam azt is, hogy az eljárás a rézgálic réztartalmának meghatározására alkalmas és kielégítően pontos eredményeket ád, különösebb gyakorlati tapasztalatokat pedig nem igényel. Különböző mennyiségű ferroszulfátot tartalmazó rézgálicok vizsgálatánál is használható, amennyiben a vas jelenléte nem befolyásolja a módszer használhatóságát.

[1] Chemisches Centralblatt 1909. év II. kötet 1897. lap.
[2] Dammer: Handbuch der anorganischen Chemie. II. köt. 1. rész 1894. 111. lap.
[3] Than: A kisérleti kémia elemei 1906. II. kötet 603. lap.

Mennyilegesen megvizsgáltam hat különböző rézgálicmintát, továbbá olyanokat is, a melyek 1, 5, 10, 50 és 75% ferroszulfátot tartalmaztak. Igen kielégítő és eléggé pontos eredményeket kaptam. Befejezve kisérleteimet az elért eredmények irodalmi feldolgozása előtt alaposan áttanulmányoztam a rendelkezésemre álló irodalmat. Ekkor jöttem reá arra, hogy evvel *az eljárással már mások is foglalkoztak* s az az irodalomban *már régóta szerepel.* A végzett vizsgálatok mindazonáltal feleslegesek nem voltak, amint ezt a következő irodalmi adatok is igazolják.

Irodalmi adatok.

A. Wurtz[1] már évekkel ezelőtt (1868 előtt) megállapította, hogy hydrogénhypofoszfit ($H_3 PO_2$) a kuprisók oldataiból 70°-on rézhydrogént választ le, mely főzéskor hydrogénfejlődése mellett fémrezet ád. E sajátsága *W. Gibbs* szerint a réz mennyileges meghatározására felhasználható. A fém ez alkalommal tökéletesen kicsapódik, s minthogy az alkalihypofoszfitok a kereskedelemben kaphatók, szerző *(W. Casselmann?)* ama nézetét vallja, hogy a réznek eme eljárás szerinti meghatározása számos esetben előnnyel járhat.

R. Chauvenet szerint, a ki a szerző (Casselmann?) laboratoriumában végezte kisérleteit, a réz mint szulfát használtassék, a folyadék pedig tartalmazzon kevés szabad savat. A kuprinitrát redukciója mindig tökéletlen, sósav vagy kloridok jelenlétében a kuprisó kuprosóvá alakul át, mely oldatban marad. A folyadék túl híg ne legyen. A csapadék kiválása tökéletes, ha a kupriszulfát telített oldata a hypofoszfit hozzáadása előtt nem hígíttatott többel, mint a tízszeres vízmennyiséggel. Hogy a hydrogén ne fejlődjék túl hevesen, a csapadék pedig összefüggő szivacshoz hasonló tömegben képződjék célszerű mellőzni a forrási hőmérsékletet.

A hypofoszfit oldatát közönséges hőmérsékletnél és feleslegben adjuk a rézgálic oldatához majd lassankint felmelegítjük az elegyet, végezetül a hőmérsékletet néhány percig állandóan 80—90° között tartjuk. Ekkor a csapadék összefüggően leülepedik. A folyadék tisztájából üvegbottal kiemelünk egy cseppet és porcellánlemezen $H_2 S$ vízzel megvizsgáljuk, hogy a réz tökéletesen kicsapódott-e. A csapadékot ülepítve kimossuk.

Ezután porcellántégelybe visszük, kiszárítjuk és H. áramban gyengén izzítjuk. Szerző olyan elemzéseket közöl, melyeknél mindig magnézium hypofoszfitot használt, az elért eredmények az elmélettel teljesen egyeztek. Vas, mangán, nickel, cink jelenléte szulfátok alakjában, a módszer használhatóságát nem akadályozzák.

[1] Fresenius: Zeitschrift für analitische Chemie 7. kötet 1868. 256—257. lap.

Erről a módszerről *Konninck*[1] tankönyvében is megemlékezik. Röviden és kivonatosan említi fel a fentebb közölteket. Végezetül azt mondja: «azért közöljük ezeket az adatokat ilyen röviden, mert ez eljárás, bár azon előnye van, hogy Fe, Ni, Mn és Zn szulfátjainak jelenlétében is használható, még kevéssé terjedt el, *s ezenkívül talán megbízhatósága tekintetében talán tüzetesebb vizsgálatokat is igényelne még.*»

Mawrow és *Muthmann*[2] felhasználták a hydrogénhypofoszfitot a Cu, Cd. és Zn-nek egymástól való elválasztására. A kupriszulfát oldatát a hydrogénhypofoszfit 60°-nál alacsonyabb hőmérsékletnél redukálja sárgásvörös színű rézhydrogénből álló csapadék válik le, mely magasabb hőmérsékletnél elbomlik. *A réz kiválása teljes.*

Az oldat ne tartalmazzon klórt, miután a kuprokloridot a kémszer nem támadja meg. A Cu. és Cd. tartalmú oldatot a $H_3 PO_2$-al mindaddig főzzük, míg a réz ki nem válik. A csapadékot leszűrjük, kimossuk és a szűrletből választjuk le a kadmiumot. E két fém egymástól így tökéletesen elválasztható. A mennyileges meghatározáshoz[3] a folyadékot, mely a fémeket szulfátok alakjában tartalmazza, annyira higítjuk, hogy 0·1 gr. rézre 100—200 c/m^3 vizet tartalmazzon. Majd néhány c/m^3 H_3PO_2 oldatot adunk hozzá s mindaddig melegítjük, míg a kezdetben kiváló rézhydrogén teljesen el nem bomlik. A kristályos csapadék kimosása nagyon könnyű, vagy lemért szűrőre, vagy Gooch féle tégelybe visszük és néhányszor forró vízzel, majd borszesszel és aetherrel kimossuk és 100°-on történő szárítás után mérjük. E módszer úgy Cd, mint Zn jelenlétében igen pontos eredményeket ád.

J. Bougault[4] «a hydrogénfoszfit katalytikus oxydációját réz által tanulmányozta. Szerinte kupriszulfát feleslegben és nátriumhypophosphit (8 gr. kristályos kupriszulfát és 2 gr. NaH_2PO_2) egymásra hatásánál barnássárga, kétségtelenül kuprohypofoszfitből álló csapadék keletkezik, a mely forrási hőmérsékletnél kristályos *igen tiszta rézzé változik.* Ha ellenben a hypofoszfitet vesszük feleslegben (2—3 gr. kristályos rézgálic 10 gr. NaH_2PO_2) kezdetben barnavörös színű csapadék keletkezik, mely valószinüleg a *Wurtz* féle hydrürrel azonos (Cu_2H_2). A forró vízfürdőn eszközölt folytatólagos hevítésnél a csapadék nagymennyiségű hydrogént fejleszt eközben a folyadék felszinén vörösbarna színű hab keletkezik. Ha újból 20%-os NaH_2PO_2 oldattal

[1] L. L. de Konninck: Lehrbuch der qualitativen und quantitativen Analyse. 1904. II. kötet 21—22. lap.

[2] Chemisches Centralblatt 1896. I. kötet 769. lap.

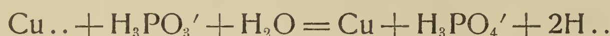
[3] Chemisches Centralblatt 1896. I. kötet, 769. lap és Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie von Dr. A. Classen 1901. I. kötet 75. lap.

[4] Chemisches Centralblatt 1909. I. kötet, 1081. lap.

melegítjük ezt a csapadékot vízfürdőn, újból élénk hydrogén fejlődés áll be, míg a hypofoszfit, részben legalább, foszfáttá és foszfitté változik. Ha a kémhatás befejezte után leöntjük a folyadékot s új részlet NaH_2PO_2 oldattal elegyítjük, újból kezdődik a hydrogén fejlődés. 4 részletben ily módon 1 atom Cu-al több mint 30 molekula H_2 fejleszthető. A katalyzáló hatás szempontjából legelőnyösebb a közömbös, még inkább a gyengén savanyú oldat.

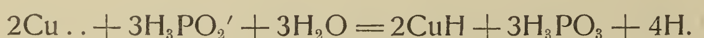
A *Sieverts*[1] tanulmányozta ama redukciós kémhatásokat, a melyek foszforossavval (H_3PO_3) és alfoszforossavval (H_3PO_2) végbemennek. Kísérleteihez az említett savakat és különböző nehéz fémek sóit használta.

Sieverts szerint a kupriszulfát és a foszforossav úgy hatnak egymásra, hogy fémréz válik le az alábbi egyenlet értelmében



$$Cu.. + H_3PO_3' + H_2O = Cu + H_3PO_4' + 2H..$$

A foszforossav a kupriklorídot kuprokloriddá redukálja. Rézsót tartalmazó foszforossav oldatok a levegő oxygénjének a behatására oxydáltatnak. $CuSO_4$ és H_3PO_2, ha az előbbi feleslegben van jelen fémrezet választanak le minden H. fejlődés nélkül. Ha ellenben az utóbbi feleslegben van jelen, az alábbi egyenlet értelmében CuH válik le.



$$2Cu.. + 3H_3PO_2' + 3H_2O = 2CuH + 3H_3PO_3 + 4H.$$

Amidőn megkezdettem kísérleteimet a NaH_2PO_2 redukáló hatásának a megállapítására csupán csak *Dallimore*-nek az előzőkben már ismertetett dolgozatát s ezt is csak kivonatban ismertem. *Chauvenet Mawrow és Muthmann*, *Bougault es Sieverts* dolgozatait pedig nem *Dallimore* kivonatos közleményében elnéztem azt, hogy ő kísérleteinél H_3PO_2-ot használt és H_3PO_3-nak néztem ezt. Kezdetben ezért is — a mint ezt már másutt említettem — H_3PO_3-al, foszforossavval kísérleteztem. Az elért kedvezőtlen eredmények után csakhamar felhagytam a foszforossavval való kísérletezéssel és alfoszforossavval, illetőleg ennek nátriumsójával kezdtem kisérletezni.

Elvégezve munkámat eléggé kielégítö eredményekhez jutottam, de ezek feldolgozásánál reájöttem arra is, a mint ezt már jeleztem, hogy ez irányban már mások is kísérleteztek úgyszintén evvel a vegyülettel is.

Azért tartottam szükségesnek ez utóbbi körülményt ismételten felemlíteni, nehogy olyan szinezete legyen közleményemnek, mintha mások kísérleti eredményeit a magamé-i gyanánt ismertetném.

[1] Chemisches Centralblatt 1909. II. kötet, 1720. lap.

I. Minőleges kísérletek.

Meg kellett állapítanom mindenekelőtt azt, hogy a rézgálic oldata NaH_2PO_2 oldattal tökéletesen redukálható-e, nemkülönben, hogy minő arányban kell összehozni egymással ezeket.

Készletben levő chemice purum-nak jelzett ismeretlen származású kristályos rézgálicból kiválogattam 50 gr. súlyban tiszta, nagy átlátszó kristályokat s feloldottam ezeket vízben 1000 c/m^3-re: 200 gr. NaH_2PO_2-ot vízben 1000 c/m^3-re oldottam. Higított kénsavat 1 : 5 arányban készítettem. Eme oldatokkal, 50—50 c/m^3 (= 2·5 gr.) rézoldatot használva, változó mennyiségű NaH_2PO_2-t oldattal és kénsavval változó ideig tartó főzéssel kísérletezve, megállapítottam, hogy 50 c/m^3 rézgálic oldat 3 c/m^3 kénsav 10 c/m^3 NaH_2PO_2-t oldat egymással elegyítve és 10′ főzve a réz tökéletesen redukálódott. A csapadékról leszűrt oldat víztiszta volt s abban sem ammoniákkal, sem sárga vérlugsó oldattal rezet kimutatni nem lehetett. Ugyanaz volt az eredmény akkor is, ha a főzés csak 8′ tartott. A midőn 50 c/m^3 rézgálic oldatra csak 2 c/m^3 kénsavat és 7·5 c/m^3 NaH_2PO_2-t oldatot vettem, a redukció nehezen indult meg, s a leváló csapadék is eltérő módon viselkedett s más színű volt, mint a megelőző kísérletnél. 10′-ig tartó főzés után a csapadékról leszűrt oldalt szintelen volt ugyan, de abban úgy ammoniákkal, mint sárgavérlugsó oldatával réz kimutatható volt.

50 c/m^3 $5^0/_0$-os rézgálic oldat 3 c/m^3 kénsav 20 c/m^3 $20^0/_0$-os NaH_2PO_2-t oldat porcellán csészében melegítve gombafeltéttel ellátott Teclu-égővel, a következőképpen viselkedett: az oldat 2′ mulva elzöldűlt, 3′ mulva barnás színűvé lett, 4′ multán gyenge gázfejlődés mutatkozott, mely az 5′-ben élénkült, ekkor erős felhabzás is mutatkozott. A melegítés kezdetétől számítva 7—8′ mulva a folyadék szintelen, a kiválló csapadék összeállott. *Melegítés nélkül a redukció igen lomhán indul meg és hosszú idő után sem tökéletes.*

50 c/m^3 $5^0/_0$-os rézgálicoldatot elegyítettem széles szájú kémcsőben 20 c/m^3 $20^0/_0$-os NaH_2PO_2-t oldattal és 3 c/m^3 kénsavval 10 h. 50′-kor. 11 órakor az oldat zavaros és zöld szinű, 11 h, 25′-kor fahéjbarna színű ülledék volt látható, 1 órakor gyenge pezsgés mutatkozott. 22 órai állás után leszűrt kis részlete a folyadéknak világos kék színű, s abban úgy ammoniákkal, mint sárgavérlugsó oldattal réz kimutatható. 25 órai állás után üvegbottal jól felkevertem az egészet, rövid idő mulva élénk pezsgés mutatkozott.

48 órai állás után a szűrlet még kék színű, ugyanilyen 72 és 94 óra mulva is (gyengébb kék szín) s mindhárom esetben mindkét fentebb is használt kémszerrel réz kimutatható. 10 napi állás után a leszűrt oldat víztiszta színű volt, de azért abban mindkét kémszerrel

pozitiv reakció mutatkozott. 15 napi állás után a vizsgálat eredménye ugyanaz volt, mint a 10. napon.

Egy hasonlóan végrehajtott másik kísérletnél egy más minőségű rézgálicból 5 gr.-ot oldottam 50 $\%m^3$ vízben és elegyítettem 3 $\%m^3$ kénsavval és 20 $\%m^3$ 20%-os NaH_2PO_2-t oldattal 10 h. 20′-kor. A tiszta átlátszó oldat 15′ mulva már átlátszatlan zöldes színű vol. 40′-nyi állás után a kémcső fenekén és oldalán barnás színű ülledék látható. Körülbelül 5 h. mulva igen gyenge gázfejlődés állott elő. 24 óra mulva a kémcső falán barnás színű lüszteres bevonat rakódott le, mely átlátszatlan, volt a csapadék felett álló folyadék kék színű. Az oldat kék szine világosabb színű lesz 48—72 h. mulva. 96 h. mulva a kémcső mögé fehér színű papirlapot tartva, a csapadék fölött álló folyadék kékes színü volt és az volt 104 és 128 h. mulva is. 128 órai állás után lekapartam a kémcső faláról a csapadékot. A 8., 9. és 10 napon is kék színű volt a csapadék fölött álló folyadék. A 11. napon majdnem színtelen volt a csapadék felett álló folyadék, de abban réz kimutatható ammoniákkal és sárgavérlugsó oldattal is. A 16. napon az eredmény ugyanaz volt, mint a 11-iken. Ugyszintén a 21. és a 26. napon. A 31. napon a csapadék fölött álló folyadék *ismét kék* színű volt.

Ugyanezen kísérletet zárt üvegdugós üvegben megismételtem. Nagyjából ugyanolyan volt az eredmény, mint a megelőző kísérletnél. A külső jelenségek is ugyanazok. A csapadék fölött álló folyadék napról-napra világosabb kék színű lesz, bizonyos idő eltelte után víztiszta s az is marad a 24. 26. napig, *réz azonban abban mindig kimutatható.* 28 nap mulva azonban ismét kékülni kezd a folyadék és a kék szín napról-napra erősebbé válik.

Magasabb hőmérsékleten is nehezen indul meg a redukció, ha szabad sav nincsen az oldatban. Ugyszintén más a lefolyása, ha a NaH_2PO_2 oldat mennyisége elégtelen. Így 5 gr. kristályos rézgálic 50 $\%m^3$ vízben oldva és 20 $\%m^3$ NaH_2PO_2 oldat elegye, sav nélkül melegítve még 5′-nyi főzés után is kék színű volt, illetve ekkor kezdett barnulni. A redukció lefolyása azonban teljes volt, a szürlet sem ammoniákkal, sem sárgavérlugsóval meg nem változott.

5 gr. kristályos rézgálic 50 $\%m^3$ vízben oldva 3 $\%m^3$ kénsavval és csak *10* $\%m^3$ NaH_2PO_2 oldattal elegyítve és megmelegítve más színű és más állományú csapadékot adott, mint a megelőző kísérlet s a csapadék kiválása is másképpen ment végbe.

A kupriszulfát oldatát a nátriumhypofoszfit rövid idő alatt teljesen csak az esetben redukálja, ha a hőmérséklet magasabb és az oldat gyengén savanyú kémhatású. Közönséges szobahőmérsékletnél a redukció nem teljes, hosszabb ideig tartó állás alkalmával a kicsapódott réznek egy része újból feloldódik.

II. Tájékoztató mennyileges vizsgálatok.

I. Az 5$^0/_0$-os kupriszulfát oldattal, a mellyel a legelső minőleges kísérleteket is végeztem, négy mennyileges meghatározást is csináltam. Az oldat 50 $^c/_{m^3}$-ét elegyítettem 3 $^c/_{m^3}$ kénsavval és 10 $^c/_{m^3}$ 20$^0/_0$-os NaH_2PO_2 oldattal és 10′ melegítettem, illetve forraltam. Két rézoldat részletet porcellán csészében, két részletet hengerpohárban redukáltam.

A csapadékot *rögtön* leszűrtem 7 $^c/_m$ átmérőjű szűrőn (589. sz. Schleicher és Schüll féle, Schwarzband). Háromszor üllepítve — később a szűrőn forró vízzel kimostam. A szürlet teljes mennyisége 190—200 235—260 $^c/_{m^3}$ volt. A csapadékot szűrővel együtt lemért porcellán tégelyben állandó súlyig hevítettem. $^1/_2$ órai időközökben mértem. 1 illetve 1$^1/_4$ órai izzítás után állandó súlyt értem el. A lemért CuO mennyisége volt: 0·7811, 0·7821, 0·7824, 0·7859 gr. Ez értékekből a rézgálic $^0/_0$-os kuprioxyd tartalma kiszámíttatott. Ez a következő volt: 31·244, 31·284, 31·296, 31·436$^0/_0$. Eme értékek a 3·147 faktorral kristályos rézgálicra számítattak át ($CuSO_45H_2O$). Az eredmények a következők: 98·32, 98·45, 98·48, 98·92$^0/_0$ *átlaguk* = **98·54$^0/_0$**.

Kénsav elnevezésen a következő kísérleteknél 1 : 5 arányban hígított értendő. NaH_2PO_2 oldat elnevezésen olyan értendő, mely literenként 200 gr.-ot tartalmaz e vegyületből.

II. Abból a rézgálic készletből, mely chemice purum-nak volt jelölve, kiválogattam tiszta, nagy kékszínű kristályokat és 80 gr.-ot feloldottam 1000 $^c/_{m^3}$-re. Eme oldatból 50 $^c/_{m^3}$-t 3 $^c/_{m^3}$ kénsavval és 15 $^c/_{m^3}$ NaH_2PO_2 oldattal 10′ melegítettem, illetve forraltam. A leszűrt víztiszta szürletben *nem tudtam rezet kimutatni.* Eme oldatban, 50 $^c/_{m^3}$-t véve egy meghatározáshoz, 16 mennyileges meghatározást végeztem tökéletesen úgy, mint a megelőző I. számú kísérletnél. A használt szűrő 9 $^c/_m$ átmérőjű 589. sz. és minőségű volt. A levált réz 1$^1/_4$—1$^1/_2$ óráig tartó izzítás után alakult át kuprioxyddá, s állandó súlyt mutatott. Egyidejűleg két-két redukció végeztetett, a többi műveletek négyes sorozatokban történtek.

A lemért kuprioxyd mennyisége grammokban volt:

I.	II.	III.	IV.
1·2544	1·2597	1·2543	1·2602
1·2588	1·2648	1·2601	1·2645
1·2518	1·2600	1·2617	1·2605
1·2577	1·2645	1·2612	1·2631

A mosófolyadék illetve az egész szürlet mennyisége:

150—165 $^c/_{m^3}$, 145—159 $^c/_{m^3}$, 220—265 $^c/_{m^3}$ nem méretett között váltakozott.

Fennti értékekből kiszámított %-os kuprioxyd tartalom:

	I.	II.	III.	IV.
	31·36	31·49	31·36	31·50
	31·47	31·62	31·50	31·61
	31·29	31·50	31·54	31·51
	31·44	31·61	31·53	31·58
átlaguk	**31·39**	**31·555**	**31·482**	**31·55**

Eme átlagokból a kiszámított %-os $CuSO_45H_2O$ tartalom:

98·78%	98·28%	99·07%	99·26%

ezek átlaga = **98·85%**

A redukció kiviteléhez a porcellán csésze alkalmasabb a hengerpohárnál. Előbbiekben könnyebb kimosni és szűrőre vinni a csapadékot. Úgy a II. alatt felsorolt — mint a későbbi *összes mennyileges meghatározásokhoz* félgömbalakú jó kiöntővel biró porcellán csészéket használtam. Átmérőjük 116 m/m — magasságuk 60 m/m volt, űrtartalmuk 367 gr. viz. A csésze belül hibátlan mázbevonatú legyen, különösen a kiöntő körüli részen. Erről a csapadék teljesen minden veszteség nélkül leöblíthető. A máz nélküli porcellánhoz annyira hozzátapad a csapadék, hogy azt onnan csak nehezen vagy egyáltalán nem lehet eltávolitani.

III. A II. számú kísérlethez felhasznált minőségű rézgálickészletből, nagy tiszta kékszínű kristályokból lemértem 100 gr.-ot és 1000 c/m³-re feloldottam. Az oldat 50 c/m³-éhez 3 c/m³ kénsavat és 20 c/m³ NaH_2PO_2 oldatot vettem és 10′-ig főzve redukáltam. A szűrő 9 c/m átmérőjű 589. számú volt. A kimosást methylorange oldattal ellenőriztem A levált réz 2—2¼ óráig tartó izzítás után alakult át kuprioxyddá s ért el állandó súlyt. A redukció 2—2 50 c/m³-es részlettel egyszerre történt. A csapadék leszűrése és kimosása rögtön történt. A többi műveleteket négyes sorozatokban végeztem.

A lemért kuprioxyd mennyisége az alábbi volt:

I.	II.	III.	IV.
1·5628 gr.	1·5620 gr.	1·5678 gr.	1·5676 gr.
1·5583 «	1·5590 «	1·5698 «	1·5693 «
1·5651 «	1·5607 «	1·5720 «	1·5651 «
1·5629 «	1·5636 «	1·5679 «	1·5694 «

Mosóvíz, illetve egész szürlet mennyisége:

252—305 c/m³ 275—295 c/m³ 250—275 c/m³, 260—325 c/m³

között váltakozott.

Fenti értékekből a kiszámított %-os kuprioxydtartalom az alábbi:

	I.	II.	III.	IV.
	31·26%	31·24%	31·36%	31·35%
	31·17 «	31·18 «	31·40 «	31·39 «
	31·30 «	31·21 «	31·44 «	31·30 «
	31·26 «	31 27 «	31·36 «	31·39 «
Átlaguk	**31·222%**	**31·225%**	**31·390%**	**31·357%**

Ez átlagokból a kiszámított %-os $CuSO_45H_2O$ tartalom:

98·33%	98·31%	98·78%	98·68%

ezek átlaga = **98·52%**

III. Mennyileges rézmeghatározások átkristályosított rézgálicokban.

A) 1/4 kg. chemice purum-nak jelzett kupriszulfátot, mely szertáramban készletben volt, melegítve feloldottam 400 cm^3 lepárolt vízben és az oldat folytonos keverés mellett beleszürléztem 400 cm^3 95%-os borszeszbe. A kicsapódott kristálylisztet svéd szűrőpapiros szűrőn összegyűjtöttem és a folyadék teljes lecsepegése céljából 3 óra hosszáig állni hagytam. Ezután egy órás időközökben kimostam 100—100 cm^3 95%-os borszesszel. Majd fütetlen szobában (február ius 1911) szűrőpapiros között megszárítottam. Eme rézgálic jelzése az I. számú táblázatban *A)*.

B) Az *A)* alatt említett kupriszulfát készletből kiválogattam egy csomó szép nagy tiszta kristályt. Ezeket organtinba kötöttem és hideg lepárolt vízbe lógatva ezt, telített oldatot készítettem, a melyet szürléztem és kristályosítottam. A kikristályodott só (I. frakció) az I. számú táblázatban *B)*-vel van jelölve.

C) Az I. számú frakció készítésénél fenmaradt, illetőleg a munkába vett mennyiségből fel nem oldódott kristályokat szintén feloldottam s a szűrlézett oldatot kristályosítottam (II. frakció). E rézgálic az I. számú táblázatban *C)*-vel van jelölve. Úgy a *B)* mint a *C)* rézgálicot nagyjából kinyomkodtam szűrőpapiros között, majd mozsárban szétapróztam, 3 mm-es talajszitán áteresztve szemecskéztem s így tettem el az elemzéshez.

D) Az *A)*, *B)* és *C)* jelzésű rézgálicok mennyileges vizsgálatánál kapott CuO részleteket összegyűjtöttem és kénsavban feloldva kupriszulfátot készítettem belőlük, a melyet szintén kristályosítottam.

I. számú táblázat.

	Lemért CuO grammokban				Ennek megfelel %-os CuO tartalom $CuSO_4 5H_2O$-ra számítva				Ennek megfelel %-os $CuSO_4 5H_2O$ tartalom				Az átlagok és átlaguk $CuSO_4 5H_2O$		
	I.	II.	III.	IV.	I.	II.	III.	IV.	I.	II.	III.	IV.	százalék		
A)	1·5776	1·5834	1·5781	1·5775	31·426	31·541	31·436	31·424	98·90	99·26	98·93	98·89	I.	98·99	98·79
	1·5770	1·5833	1·5753	1·5801	31·414	31·539	31·380	31·476	98·86	99·25	98·75	99·05	II.	99·31	
	1·5818	1·5850	1·5768	1·5722	31·509	31·573	31·410	31·418	99·16	99·36	98·84	98·87	III.	98·87	
	1·5804	1·5851	1·5789	1·5824	31·481	31·575	31·451	31·521	99·05	99·37	98·98	99·20	IV.	99·00	
B)	1·5854	1·5780	1·5851	1·5836	31·531	31·384	31·515	31·495	99·23	98·76	99·18	99·11	I.	99·24	99·15
	1·5864	1·5846	1·5866	1·5721	31·551	31·515	31·551	31·267	99·29	99·18	99·29	98·10	II.	99·10	
	1·5867	1·5850	1·5869	1·5844	31·559	31·515	31·560	31·511	99·32	99·18	99·32	99·16	III.	99·24	
	1·5837	1·5833	1·5844	1·5872	31·497	31·549	31·511	31·567	99·12	99·28	99·16	99·44	IV.	99·02	
C)	—	1·5815	1·5819	1·5609	—	31·620	31·623	31·208	—	99·51	99·52	98·11	I.	98·95	98·82
	—	1·5625	1·5643	1·5730	—	31·240	31·277	31·451	—	98·31	98·49	98·98	II.	98·73	
	1·5767	1·5635	1·5790	1·5709	31·525	31·409	31·570	31·260	99·21	98·37	99·35	98·84	III.	98·92	
	1·5684	1·5531	1·5629	1·5707	31·359	—	31·249	31·405	98·69	—	98·34	98·83	IV.	98·69	
D)	1·5610	1·5578	1·5566	1·5458	31·518	31·455	31·429	31·212	99·19	98·99	98·91	98·22	I.	99·32	99·04
	1·5631	1·5634	1·5570	1·5568	31·561	31·576	31·437	31·434	99·32	99·37	98·93	98·62	II.	99·30	
	1·5642	1·5629	1·5670	1·5492	31·583	31·557	31·639	31·281	99·39	99·32	99·57	98·44	III.	99·09	
	1·5630	1·5661	1·5575	1·5504	31·583	31·622	31·447	31·305	99·39	99·51	98·96	98·52	IV.	98·45	

Ezt szintén szemecskéztem. Ez a minta az I. számú táblázatban *D)*-vel van jelölve.

Az *A), B), C)* és *D)* jelzésű rézgálicmintákból pontosan lemértem 100—100 gr-ot és feloldottam 1000—1000 cm^3-re. Minden egyes minta oldatával — 50—50 cm^3-t véve egy meghatározáshoz — 16 mennyileges rézmeghatározást végeztem.

50 cm^3 rézgálicoldatra 3 cm^3 kénsavat és 20% cm^3 NaH_2PO_2-t oldatot vettem és összesen *10'-ig* melegítettem. A levált fémrezet *azonnal* leszűrtem, forró vízzel három ízben üllepítve később a szűrőn mostam mindaddig, mígnem a mosóvíz utolsó részlete methyl-orange-oldattal elegyítve megsárgult. A kimosott csapadékok egy részénél le hagytam csepegni a mosóvizet, egy részöknél a mosóvíz utolsó részletét 95%-os borszesszel szorítottam ki. A csapadékot szűrővel együtt lemért *kvarc tégelybe* tettem és Teklu égőn mindaddig izzitottam, mígnem állandó súlyt értem el. Rendszerint 2—2¼ órai izzitás után állandó súlyt értem el s ekkor a szokásos módon lemértem. A lemért CuO mennyiségek az I. számú táblázatban az I., II., III., IV. jelzésű rovatokban találhatók. A redukciók kettős — az izzitások és lemérések négyes sorozatokban történtek. Igy vannak a táblázatban is csoportosítva.

Mind a négy rézgálic [*A), B), C), D)*] vasat tartalmazott.

Minden egyes rézgálicmintában meghatároztam a kristályvíztartalmat is. Az eredmény az alábbi volt:

	A)	*B)*	*C)*	*D)*
	35·6312%	35·6441%	35·9660%	36·6735%
	35·8228 «	35·6011 «	35·9597 «	36·5036 «
Átlag	**35·7270%**	**35·6226%**	**35·9628%**	**36·5885%**

A tiszta kupriszulfát kristályvíztartalma 250·35 molekulasúlyból kiszámítva **35·9816%**. Ez okból az *A), B), C)* és *D)* rézgálicokból egyenkint lemért 100 gr-nyi mennyiségek az alábbi kristályos rézgálic ($CuSO_4 5H_2O$) mennyiségnek feleltek meg:

A) = 100·4008 gr. *B)* 100·5607 gr. *C)* 100·0293 gr. *D)* 96·0535 gr.

Eme adatok szerint egy-egy mennyileges meghatározáshoz *egyszer valamivel több* — másszor *valamivel kevesebb* vétetett, mint 5 gr. rézgálic. Az I. számú táblázatban egyszerűség kedvéért s talált %-os kuprioxydtartalom és az ebből, a 3·147 faktor segítségével, kiszámított %-os kristályos rézgálic ($CuSO_4 5H_2O$) tartalom a fenti adatoknak megfelelőleg helyesbíttetett.

A «*D*» jelzésű rézgálicból 10 gr-ot vízben feloldottam és savanyú oldatban megfelelő mennyiségű NaH_2PO_2-t oldattal a szokásos módon redukáltam és kimosás nélkül leszűrtem. A nyert szűrlet $^1/_3$-a ammoniákkal — $^1/_3$-a sárgavérlugsó oldattal vizsgálva *rézmentesnek* bizonyult.[1] Vasat azonban tartalmazott. Az *A), B), C), D)* jelzésű rézgálicok $^0/_0$-os beltartalma ebben a sorrendben az alábbi volt: 98·79%, 99·15%, 98·82%, 99·04%. Legkisebb érték 98·79%, legnagyobb érték 99·15%. Az átlag = **98·95%**.

IV. Mennyileges rézmeghatározások különböző mennyiségben ferroszulfátot tartalmazó rézgálicokban.

Eme kisérletsorozatot öt rézgálic mintával végeztem, a melyek 1, 5, 10, 50 és 75% ferroszulfátot tartalmaztak. A német gyógyszerkönyv előírása szerint készítettem ferroszulfátot és ennek oldatát 95%-os borszeszbe szürléztem. Igy e készítményt kristályos por alakjában nyertem, mely borszesszel kimosva szűrőpapiros között kiszáríttatott. Az első fejezetben említett és chemice purum-nak jelzett (vastartalmú volt) rézgálicból körülbelül 300 gr-nyit durván porítottam és lemértem belőle pontosan három egyenkint 99—95—90 gr. súlyú részletet, ezekhez adtam pontosan lemért 1, 5, 10 gr. súlyú ferroszulfátot s minden részletet külön-külön 1000 cm^3-re feloldottam. A III. fejezetben *D)*-vel jelzett rézgálicból pontosan lemértem 50 gr-ot, ehhez ugyanennyi ferroszulfátot adtam és ezt a keveréket is 1000 cm^3-re feloldottam. Volt így négy olyan rézgálic oldatom, mely rézgálicok ferroszulfáttartalma 1, 5, 10 és 50% volt. Eme oldatok 50—50 cm^3-éből teljesen úgy redukáltam a fémrezet, a mint ez le van írva a III. fejezetben. Ugyanúgy mostam ki s mértem le a csapadékot. A teljes kimosás után — a mely methylorange oldattal volt ellenőrizve — két izben 95%-os borszesszel öntöttem tele a szűrőt, a melyet ilyen módon víztelenítettem. A borszesz lecsepegése után azbeszt lapon szárítottam ki teljesen a kvarctégelybe tett szűrőt és csapadékot és ezután kezdettem izzitani.

A 75% ferroszulfát tartalmú rézgálic mintát úgy készítettem — nem volt már elég (75 gr.) ferroszulfátom készletben — hogy 50 gr. pontosan lemért ferro- és 16·66 gr. kupriszulfátot (III. fejezet *D)* feloldottam 1000 cm^3-re. Ezen oldatból 50—50 cm^3-t vettem egy meghatározáshoz és ezeket 10—10 cm^3 NaH_2PO_2 oldattal redukáltam. A további eljárás ugyanolyan volt, mint a megelőző.

[1] Vastartalma minden valószinűség szerint a papirszűrők hamútartalmából származott.

II. számú táblázat. Különböző mennyiségü ferroszulfátot tartalmazó rézgálicok elemzési eredménye.

	Lemért CuO grammokban				Ennek megfelel %-os CuO tartalom				Ennek megfelel %-os $CuSO_4 5H_2O$ tartalom				Az átlagok és átlaguk $CuSO_4 5H_2O$		
	I.	II.	III.	IV.	I.	II.	III.	IV.	I.	II.	III.	VI.	százalék		
1%	1·5510	1·5590	1·5606	1·5582	31·020	31·180	31·212	31·164	97·87	98·12	98·22	98·07	I.	97·85	98·17
	1·5546	1·5601	1·5595	1·5632	31·052	31·202	31·190	31·264	97·72	98·19	98·15	98·39	II.	98·36	
	1·5531	1·5687	1·5638	1·5575	31·062	31·374	31·276	31·150	97·75	98·73	98·42	98·03	III.	98·30	
	1·5584	1·5637	1·5636	1·5616	31·168	31·274	31·272	31·232	98·08	98·42	98·41	98·29	IV.	98·19	
5%	1·4962	1·4905	1·4860	1·4958	29·924	29·810	29·720	29·916	94·17	93·81	93·51	94·15	I.	94·40	94·19
	1·5024	1·4929	1·4957	1·4954	30·048	29·858	29·914	29·908	94·56	93·96	94·14	94·12	II.	94·03	
	1·5001	1·4971	1·4995	1·5002	30·002	29·942	29·990	30·004	94·42	94·23	94·38	94·42	III.	94·07	
	1·5012	1·4955	1·4978	1·4987	30·024	29·910	29·956	29·974	94·48	94·13	94·27	94·33	IV.	94·25	
10%	1·4202	1·4210	1·4196	1·4215	28·404	28·420	28·392	28·430	89·39	89·44	89·35	89·47	I.	89·34	89·43
	1·4160	1·4159	1·4223	1·4198	28·320	28·318	28·446	28·396	89·12	89·12	89·52	89·36	II.	89·44	
	1·4208	1·4243	1·4227	1·4240	28·416	28·486	28·454	28·480	89·42	89·64	89·54	89·63	III.	89·44	
	1·4207	1·4231	1·4196	1·4235	28·414	28·462	28·392	28·470	89·42	89·57	89·35	89·59	IV.	89·51	
50%	0·7865	0·7868	0·7889	0·7895	15·730	15·736	15·778	15·790	49·50	49·52	49·65	49·69	I.	49·54	49·64
	0·7862	0·7894	0·7875	0·7876	15·724	15·788	15·750	15·752	49·48	49·68	49·56	49·57	II.	49·67	
	0·7900	0·7902	0·7916	0·7917	15·800	15·804	15·832	15·834	49·72	49·73	49·82	49·83	III.	49·66	
	0·7859	0·7903	0·7880	0·7896	15·718	15·806	15·760	15·792	49·46	49·74	49·60	49·70	IV.	49·69	
75%	0·2632	0·2616	0·2630	0·2520	—	—	—	—	—	—	—	—	I.	24·79	24·59
	0·2606	0·2578	0·2648	0·2561									II.	24·58	
	0·2635	0·2621	0·2614	0·2566									III.	24·83	
	0·2633	0·2602	0·2627	0·2597									IV.	24·17	

A kisérlet eredményei a II. számú táblázatban vannak összeállítva. Található e táblázatban a *közvetlenül lemért kuprioxyd*-mennyiség, a mely 50—50 cm^3 oldatból levált rézmennyiségből keletkezett. Az oldat 50 cm^3-e 5—5 gr. vizsgálat alá vett anyagnak megfelelt, a 75% vasszulfátot tartalmazó készítmény kivételével. Tartalmazza a táblázat a megvizsgált minták %-os kuprioxydtartalmát és az ebből kiszámított, kupriszulfáttartalmat nem különben a négyes sorozatoknak megfelelő átlagokat és 16—16 mennyileges meghatározás átlagát.

Az 1, 5 és 10% ferroszulfátot tartalmazó kupriszulfát készítéséhez használt rézgálic a II. fejezetben leírt eljárás szerint három különböző részletben megvizsgálva 36 mennyileges meghatározás átlagaként **98·64**%-os volt. Találtam 16—16 mennyileges meghatározás átlagaként: az 1%-osban 98·17% — az 5%-osban 94·19% — a 10%-osban 89·43% kupriszulfátot. Kellett volna a fenti 98·64%-os beltartalom alapján találni: 97·65%-ot, 93·71%-ot, 88·78%-ot.

Az 50 és a 75% ferroszulfát tartalmú rézgálic készítéséhez használt rézgálic, a III. fejezetben leírt eljárás szerint megvizsgálva 16 meghatározás átlagában 99·04%-os volt. Találtam az 50%-osban 49·64% — a 75%-osban 24·59% kupriszulfátot. Számítás szerint (99·04%) kellett volna találni az 50%-osban 49·52%-ot, a 75%-osban 24·76%-ot.

A mint a megelőző összeállításból látható, a különböző mennyiségű ferroszulfátot tartalmazó rézgálicok vizsgálatánál nem annyi rézgálicot találtam, mint a mennyit számítás szerint kellett volna találnom, hanem négy mintánál *többet*, egy mintánál *kevesebbet*. A tényleg talált mennyiség és a kiszámított mennyiség közötti különbség kristályos rézgálicban kifejezve az alábbi volt: az 1%-osnál + 0·52%, az 5%-osnál + 0·48%, a 10%-osnál + 0·65%, az 50%-osnál + 0·12%, a 75%-osnál — 0·17%. A mint látható ez értékek között határozott összefüggés nincsen, azok teljesen ugrásszerűen váltakoznak. Minthogy a meghatározás kuprioxyd alakjában történt, nézzük a megállapított különbségeket kuprioxyd alakjában kifejezve: az 1%-osnál 0·165%, az 5%-osnál 0·152%, a 10%-osnál 0·206%, az 5%-osnál 0·038%, a 75%-osnál 0·053% a különbség.

Tökéletesen tiszta vasmentes *Merck*-féle kristályos rézgálic vizsgálatánál két kisérletsorozatban 16—16 mennyileges rézmeghatározást végeztem. A tiszta kristályos rézgálic számított kuprioxydtartalma 31·78%. Az egyik kisérletsorozatban a talált legkisebb kuprioxydtartalom 31·52% — a legnagyobb 31·66% volt. A másik kisérletsorozatban a talált legkisebb kuprioxydtartalom 31·33% — a legnagyobb 31·71% volt. A talált legkisebb és legnagyobb érték és a számított érték közötti különbség — kuprioxydra vonatkoztatva %-ban — 0·26%, illetve 0·12% volt az egyik — és 0·45%, illetve 0·07% a másik kisér-

letsorozatban. Átlagosan találtam az egyik kisérletsorozatban 31·61% — a másikban 31·57% kuprioxydot. A különbség a számított és a tényleg talált értékek között tehát 0·17%, illetve 0·21%.

Minthogy a ferroszulfátot tartalmazó rézgálicok vizsgálatánál a számított és a tényleg talált értékek közötti különbségek *részben csekélyebbek* mint az itt közöltek, részben *nem nagyobbak*, állíthatjuk eme kisérleti adatok alapján, hogy az eljárás ferroszulfát jelenléte esetén is használható s annak jelenléte zavarólag nem hat.

A jelenlévő vas mennyiségéről minőleges vizsgálat alapján hozzávetőleg könnyen tájékozódhatunk. Az 1% ferroszulfátot tartalmazó rézgálicoldat 50—50 cm^3-ét (= 5·0 gr. eredeti anyag) a szokásos módon redukáltam és a mosóvíz nélküli szürleteket, mintegy 50—50 cm^3-t, külön fogtam fel. E szűrletekből három részletet mintegy 20—25 cm^3-t (= 0·02—0·025 gr. ferroszulfát) külön-külön elegyítettem ammoniákkal, vörös vérlugsó oldatával és oxydálás után rhodankáliumoldattal.

Csapadék ammoniáktól rögtön nem keletkezett, hanem csak 1—2 órai állás után. 2 csepp vörös vérlugsó oldatával rögtön keletkezett csapadék. A rhodánkáli oldat is mindjárt adott erős vörös szineződést.

Az 5 és 10% ferroszulfátot tartalmazó oldatok redukált szürleteiből 10—10 cm^3 (mintegy 0·05 gr. ferroszulfát) az említett módon megvizsgálva hasonló eredményeket adott. Csapadék ammoniákkal azonban rögtön képződött.

V. Mennyileges rézmeghatározások kémiailag tiszta rézgálicban.

A midőn az előzőkben közölt vizsgálataimat befejeztem, jelent meg «*Joses Hanuss* és *Arn. Soukup*» «A réz mennyileges meghatározása alfoszforossav segélyével» című dolgozata a «Zeitschrift für anorganische Chemie» 70. kötetében (1911. év 282—293. lap). E dolgozat a «Chemisches Centralblatt 1911. évi 2. kötetének 1557—1558. lapján a következőképen volt referálva: «A réz mennyileges meghatározásánál talált eredmények, *Mawrow és Muthmann* ajánlata szerint alfoszforossavval, csak látszólag helyesek. Az eredmények pozitiv és negativ hibákkal bírnak, a melyek kedvező körülmények között kiegyenlíthetik egymást. Pozitiv irányban hibát az okoz, hogy a kivált réz oxydálódik, negativ irányban pedig az, hogy tökéletlenül csapódik ki a réz, vagy pedig a kivált és oxydálódott réz újból feloldódik. A réznek alfoszforossavval történő kiválasztásánál a szűrletben visszamaradó réz mennyisége függ a H ionok töménységétől az oldatban, valamint attól

is, hogy a réz mennyi ideig érintkezik a levegővel is az oxydálódott réz a savanyú oldattal. A H. ionok töménységét maga a reakció okozza, továbbá a H_3PO_2 feleslege és ennek tisztasága és végezetül NaH_2PO_2 vagy $Mg(H_2PO_2)_2$ használata esetén, a reakció gyorsítására használt sav.

Csak ismételt gondos neutralizálás útján nyerhetünk kielégítő eredményeket és minimumra csökkenthetjük az oldatban maradt réz mennyiségét, ha nem főzzük az oldatot túlsokáig nehogy a H_3PO_2 oxydálódhassék. A H. iónok csökkentése céljából használt és az oldathoz adott nátriumacetát vagy káliumcitrát nincsenek szembetünő befolyással a reakció mennyileges és eredményére. A réz pontos súly szerinti meghatározására, valamint ennek a Cd—Zn és más fémektől való elválasztására a H_3PO_2 *nem alkalmas.*

Említett szerzők felkérésemre elküldötték dolgozatukat. E szívességökért e helyütt is őszinte köszönetet mondok. Nincsen szándékom a jelen alkalommal teljesen részletesen foglalkozni kisérleti eredményeikkel, hanem egy későbbi alkalomra tartom fenn azt. Szerzők methylalkohol gőzökkel redukálták a fémrezet és azután mérték. Minden egyes alkalommal alacsonyabb értékeket nyertek annak dacára, hogy a rézről leszűrt folyadék mindig víztiszta és átlátszó volt. Ellenben H_2S-el és *ammoniákkal vizsgálva* a szűrletet, abban kimutatható volt a réz. Kisérleteik alkalmával *igen híg rézoldatokat* használtak és a kisérletekhez használt fémréz mennyisége is mindig kevés volt (0·1, 0·03, 0·073, 0·05 gr.). Egynéhány kisérletet *Dallimore* szerint végeztek, aki 3 gr. kristályos rézgálicot vétet egy meghatározáshoz és a kiváltott rezet kuprioxyddá átalakítva méri. E módszerre vonatkozólag azt mondják «az eredmények %-ban kifejezve *semmi kivánni valót nem hagynak fenn,* azonban a szűrletben **mindig ki tudtuk mutatni** H_2S-el a fémrezet; egyébként a kuprioxyd redukciója révén nyert fémréz mennyisége mindig jóval kisebb volt, mint a munkába vett-é».

Híg oldatokkal kisérletezve 50—50 cm^3 rézgálicoldatot, mely elektrolytikus meghatározás alapján 0·10 gr. fémrezet tartalmazott 20, illetve 60 cm^3 higított H_3PO_2 oldattal redukálták. Előbbi esetben 0·086 — utóbbi esetben 0·087 gr. fémrezet találtak. Első esetben a különbség 14·2 — utóbbi esetben 13 mgm. volt. Hasonlók voltak egyéb kisérleteik eredményei is.

Mindezeket, a miket az V. fejezet bevezetésében az előzőkben közöltem, nem tudtam, a midőn az I—IV. fejezetekben közölt kisérleteket végeztem, részben azonban értékesítettem ama kisérleteknél, a melyeket az alábbiakban ismertetek.

E kisérlethez kémiailag tiszta vasmentes *Merck*-féle rézgálicot használtam. Előző kisérleteimhez a NaH_2PO_2-t több ízben hozattam.

Egyszer ezt chemice purum — másszor chemice purissimum jelzéssel kaptam. Előbbi ára kg.kint 5·75 — utóbbié 23 korona volt. Hogy vajjon a redukáláshoz használt NaH_2PO_2 minősége mi módon befolyásolja az eredményt alábbi kisérleteimnél szintén tanulmányoztam.

Az előző fejezetekben közölt mennyileges kisérleteknél nem vizsgáltam *minden egyes esetben a szűrletet* annak megállapítására, hogy vajjon *a réz tényleg tökéletesen levált-e!* A szűrlet minden esetben mindig víztiszta volt. Alábbi kisérleteimnél erre is kiterjeszkedtem.

A Merck-féle kupriszulfátból lemértem 10·05 gr.-ot, feloldottam kellő mennyiségű vízben és a szokásos mennyiségű NaH_2PO_2 oldattal a szokásos módon redukáltam, rögtön leszűrtem és hideg vízzel kimostam. A nyert szűrlet mennyisége 100%m³ volt. 3 kémlelő kehelybe osztottam el azt. Egy-egy részlet mintegy 3·3 gr. rézgálicnak felelt meg. Az egyik részlethez H_2S vizet, — a másikhoz ammoniákot, — a harmadikhoz — előzetes telítés és ecetsavval való megsavanyítás után, — ferrocyánkáli oldatot öntöttem. A szűrlet a H_2S víztől megszineződött, opalizált csapadék azonban csak 48 óra mulva keletkezett. *Ammoniáktól nem változott.* A ferrocyánkáli oldattal elegyített szűrlet részlet azonnal megszineződött, csapadék azonban csak három óra eltelte után keletkezett.

A *Merck*-féle rézgálicból 100%m³ 10%-os oldatot 40%m³ NaH_2PO_2 oldattal 15′-ig főzve redukáltam. Rögtön leszűrtem és hideg vízzel kimostam a csapadékot. A szűrlet 100 %m³-nél valamivel több volt. 25—25 %m³ szűrlettel (2·5 gr. rézgálic) megismételtem a fennti három reakciót. A még sósavval is megsavanyított szűrlet H_2S vízzel megzavarosodott és csapadékot adott. Sárgavérlúgsó oldatával szineződés rögtön van, csapadék 30′ múlva. A szűrlet 50· %m³-e ammoniákkal elegyítve kékes színt öltött, azonban csapadék (Fe-tól) öt nap múlva sem keletkezett.

A *Merck*-féle tiszta kristályos rézgálicból 120 gr.-ot durván megtörtem porcellánmozsárban és 3m/m-es talajszitán átszitáltam és jól összekevertem. Két részletében *a)* 4·9804 *b)* 5·0670 gr. meghatároztam kristályvíztartalmát és ezekben találtam *a)* 1·7990, *b)* 1·8255 gr.-ot. A kristályvíz mennyisége %-ban *a)* 36·1208, *b)* 36·0272. *Az átlag 36·0740%.*

E rézgálicból tehát 100·144 gr. = 100 gr. kristályos rézgáliccal. Lemértem tehát pontosan ennyit s feloldottam egy literes lombikban elegendő mennyiségű vízben, majd megsavanyítottam 60%m³ higított (1 : 5) kénsavval és felhigítottam pontosan 1000%m³-re összerázás után pedig leszűrtem. Ez oldatból 50%m³-t (5·0 gr.) vettem egy meghatározáshoz.

Az oldat nyolc 50 cm^3-es részletét chemice purissimum — nyolc 50 cm^3-es részletét chemice purumnak jelzett NaH_2PO_2 20%-os oldatának 20 cm^3-ével redukáltam. Összesen 10′-ig melegítettem. Egyszerre két-két redukciót végeztem. Rögtön leszűrtem a csapadékot és forró vízzel mindaddig mostam, mígnem a mosóvíz methylorange oldattal sárga szinű lett. A mosóvíz lecsepegése után két ízben 95%-os borszesszel öntöttem tele a szűrőt. (9 cm átmerőjű 589. számú Sch. és Schüll-szűrő Schwarzband.) A borszesz lecsepegése után összehajtva a szűrőt azt csapadékostul lemért kvarctégelybe tettem, kiszárítottam azbeztlapon és azután Teklu-égőn mindaddig izzítottam, míg az állandó súlyt el nem ért.

A melegítés kezdetétől a *tökéletes kimosásig két-két mintánál* — a mint azt pontosan ismételten megfigyeltem — 22, 21, 23, 22, 24, 23, 24 perc telt el. Ez idő alatt *aligha oldódott fel* a már kicsapódott rézből *olyan mennyiség*, a mely számottevően befolyásolná az eredményt.

A redukcióhoz vett oldat mennyisége 70 cm^3 volt. Ebből a főzés és melegítés folyamán mintegy 20 cm^3 elpárolog. A csapadékról leszűrt oldat tehát vagy 50 cm^3 vagy valamivel több volt. Mind a 16 részlet redukciójánál nyert szűrleteket külön-külön fogtam fel lombikba. (Mosóvíz nélkül.)

E szűrletekből két kémcsőbe 15—15 egy harmadikba 20 cm^3-t öntöttem. Az első 15 cm^3-es részletet elegyítettem H_2S vízzel, a másodikat ammoniákkal telítettem túl. A 20 cm^3-es részletet túltelítettem ammoniákkal, ecetsavval megsavanyítottam és sárgavérlúgsó oldatát adtam hozzá. Egyik esetben sem kaptam reakciót *a réz kiválása* tehát eme 16 kisérletnél *teljes volt.* 8—8 meghatározás átlagában találtam az egyik minőségű NaH_2PO_2-al **31·595**% kuprioxydot a másik minőségűvel **31·575**%-ot. Ezek átlaga **31·585**%. Tehát úgy látszik tökéletesen mindegy, hogy chemice purum, vagy chemice purissimum NaH_2PO_2-ot használunk-e. Ez annyiban érdemel figyelmet, mert az egyiknek ára kg.-ként 5·75, a másiké 23 korona.

Ugyanezt a kisérletet megismételtem ugyanavval a minőségű rézgáliccal. A *Merck*-féle rézgálicból egy ujabb mennyiséget szemcséztem és két részletében *a)* 4·9960, *b)* 4·8698 gr. meghatároztam a kristályvíztartalmat. Találtam *a)* 1·8015, *b)* 1·7845 gr.-ot, %-ban *a)* 36·0580, *b)* 36·644%-ot. Minthogy az *a)* meghatározás a megelőző két meghatározással jól egyezett, alapul csak ezt vettem. Pontosan lemértem tehát 100·12 gr.-ot belőle, a mely mennyiség egyenlő 100 gr. kristályos rézgáliccal. Ezt a mennyiséget tökéletesen úgy oldottam fel 1000 cm^3-re, mint a megelőző kisérletnél és teljesen azonos módon 8—8 mennyileges meghatározást végeztem. 8 meghatározást az egyik, 8-at a másik minőségű NaH_2PO_2-tal végeztem.

Kémszer	NaH_2PO_2 *chemice purissimum ára kg.-kint 23 korona*			
	I.	II.	III.	IV.
H_2S	nincs változás	igen gyenge színeződés		
$(H_4N)OH$	nincsen semmi változás			
Sárga vérlugsó	rögtön nincsen változás			gesztenyebarna színeződés
$2^1/_2$ óra mulva	nincs változás	vöröses b. csap. leülepedett	kékes színü csapadék	vöröses b. csap. leülepedett
H_2S	nincsen semmi változás			
$(H_4N)OH)$	nincsen semmi változás			
Sárga vérlugsó	rögtön semmi változás			
2 óra mulva	teljesen tiszta átlátszó			
18 óra mulva	igen csekély kékszinü csapadék			

Kémszer	NaH_2PO_2 *chemice purum ára kg.-kint 5·75 korona*			
	I.	II.	III.	IV.
H_2S	semmi változás	igen gy. reakcio	semmi változás	igen gy. reakcio
$(H_4N)OH$	semmi változás nincsen			
Sárga vérlugsó	rögtön semmi változás	rögtön igen gy. színeződés	rögtön semmi változás	rögtön színeződés
2 óra mulva	nincsen változás	nincsen csap.	nincsen csap.	vöröses b. csap.
4 óra mulva	nincsen változás	igen kevés kékes csapadék	nincsen csap.	vöröses b. csap.
H_2S	semmi változás	barnul. az érintk. helyén, áll. ut. cs.	nincsen változás	
$(H_4N)OH$	semmi változás nincsen			
Sárga vérlugsó rögtön	nincsen változás	gy. vör. színez.	semmi változás	
5 óra mulva	kékes sz. csap.	$^1/_4$ óra alatt cs.	kékes sz. csap.	semmi változás
24 óra mulva	kékes sz. csap.	kékes sz. csap. (több mint az I., III., IV-nél)	kékes sz. csap.	kékes sz. csap.

A redukció alkalmával nyert szűrleteket, mosóvíz nélkül, ismét felfogtam külön-külön 50%m³ űrtartalmú mérőlombikba s ezen szűrleteket ismét H_2S vízzel, ammoniákkal és sárgavérlúgsó oldatával vizsgáltam. Az említett reakciókat úgy végeztem, hogy az összes kémcsövek mögé fehér szinű papirlapot tettem. A H_2S vizet a folyadékra rétegeztem és visszavert fényben figyeltem meg az esetleges változást.

A sárgavérlúgsó oldatával elegyített szűrlet-részleteket megfigyeltem azonnal, valamint pár óra eltelte után is.

Az eredmények az előző oldalon lévő két kis táblázatban vannak összefoglalva.

A tiszta rézgáliccal végzett mennyileges meghatározásoknál tehát, a szűrletet 16 esetben negativ eredménnyel vizsgáltam meg réz jelenlétére. A másik 16 meghatározásnál egyes esetekben a szűrletben réz ki volt mutatható. Az első kisérletsorozatban 16 meghatározás átlagában 31·585% kuprioxydot találtam, a második kisérletsorozatban 31·60%-ot.

A második kisérletsorozatban a kétféle minőségű redukálóanyaggal talált értékek szintén nagyon jól egyeztek. A chemice purissimum készítménnyel 31·63%, a chemice purum-al 31·57% kuprioxydot találtam átlagosan, igazolva ama állításomat, hogy teljesen mindegy hogy melyik készítményt használjuk.

Hagyjuk teljesen figyelmen kívül, hogy mennyi réz maradhatott leválasztatlanul. Nézzük a tényleg megtalált rézoxyd mennyiséget s hasonlítsuk össze azt a kiszámitott kuprioxyd tartalommal.

A III. számú táblázatban vannak összeállítva a tiszta rézgálicok vizsgálatánál nyert eredmények. A táblázat baloldalán vannak a NaH_2PO_2 chemice purissimum-al — annak jobb oldalán a NaH_2PO_2 chemice purum-al nyert eredmények. Ha «a lemért CuO» rovatban közölt számokat összehasonlítjuk egymással, különösen a baloldali oszlopban levőket, látjuk azt, hogy az egyes meghatározások nagyon jól egyeznek és majdnem egy egész sorozatnál eltérés csak a harmadik tizedesben mutatkozik.

Ilyen, csak a harmadik tizedesben eltérő elemzési érték van, az «A» csoportban 12, a «B» csoportban 8. A kémiailag tiszta kristályos rézgálic számított CuO tartalma 31.7835%. Tényleg találtam az «A» csoportban átlagban **31·6125**%-ot (legkisebb érték 31·52%, legnagyobb érték 31·72%). A számított és az átlagosan talált kuprioxyd mennyiségek különbsége 0·171% volt. A számított — és a talált legkisebb érték különbsége 0·2635% — a legnagyobbé 0·1235% volt.

Tényleg találtam a «B» csoportban átlagosan **31·57**% CuO-ot, (legkisebb érték 31·33%, legnagyobb érték 31·71%). A számított — és az átlagosan talált kuprioxyd mennyiségek különbsége 0·2135%

volt. A számított és a talált legkisebb érték különbsége 0·4535%, a legnagyobbé 0·0735% volt.

16 meghatározás közül 12-nél 31·60% vagy ennél több CuO-t találtam az A csoportban, 7-nél a B csoportban. Az *A)* és *B)* kisérletsorozat átlagában 31·5912% kuprioxydot találtam. E mennyiség a számítottnál 0·1923%-al volt kisebb.

Az irodalom tanusága szerint a legpontosabb rézmeghatározási eljárás az elektrolytikus.[1] *Classen* az alábbi értékeket közli: Számított fémréztartalom a rézgálicban 25·39%. Tiszta kristályos rézgálicot vízben oldott és részben ammonoxalattal, részben kénsavval elegyítette eme oldatokat és azokban elektrolytikus úton határozta meg a réztartalmat. Az első módszer szerint átlagban (4—4 meghatározás) 25·2875% — a másik szerint 25·2550% fémrezet talált. Eme adatok alapján a tiszta rézgálicot 99·59, illetve 99·46%-osnak találta. Ha *Classen* adatait kuprioxydra számítjuk át, ő az egyik kisérletsorozatban 31·6461% — a másikban 31·6114%-ot talált.

A számított CuO tartalom helyett (31·7835%) *Classen* elektrolyzis útján tehát, 0·1374, illetve 0·1721%-al kevesebbet talált.

Elektrolyzis útján tehát 8 meghatározás átlagában 0.1547%-kal kevesebb kuprioxyd találtatott a kiszámított mennyiségnél. NaH_2PO_2-al történt redukció útján 32 meghatározás átlagában 0·1923%-kal kevesebb kuprioxydot találtam a kiszámított mennyiségnél.

A III. számú táblázat B. sorozata szerint 16 mennyileges meghatározás közül 13-al 31·50%. vagy ennél több kuprioxydot találtam. Ha nem veszem figyelembe e sorozatból a 15. meghatározást, a melylyel 31·33% kuprioxydot találtam, s enélkül számítom ki az átlagot, akkor az 31·57% helyett **31·589**%. Az A) és B) sorozat átlaga 31 meghatározásból kiszámítva **31·6007**%. Így számítva, csak 0·1828%-kal kevesebb kuprioxydot találunk a kiszámított (elméleti) mennyiségnél.

Az elektrolytikus rézmeghatározási eljárás szerint talált és a nátrium hypofoszfittal talált %-os kuprioxydmennyiségek *különbsége tehát kerekszámban 0·03%* (0·0281%).

A III. számú táblázat *összes adataiból* kiszámítva, a megvizsgált tiszta kristályos *Merck*-féle rézgálic 99·42%-os volt. Ha elhagyom a fentebb megemlített 15. meghatározást a számításból az eredmény kerekszámban 99·45%.

Az előzőkben közölt vizsgálati eredmények szerint tehát, a réz mennyileges meghatározásánál rézgálicban ajánlható a nátriumhypofoszfit. Kívánatosnak tartanám, hogy kartársaim kipróbálják az eljárást s ez irányban szerzett tapasztalataikat szintén közöljék.

[1] Quantitative Analyse durch Elektrolyse 3. kiadás 205. lap Dr. A. Classen Berlin, 1892.

III. számu táblázat.

Merck-féle vasmentes $CuSO_45H_2O$-ból 5—5 gramm egy meghatározáshoz						
	A) NaH_2PO_2-al chemice purissimum 1 kg, ára 23 korona			B) NaH_2PO_2 chemice purum 1 kg. ára 5·75 korona		
	lemért CuO mennyiség	a minta CuO tartalma	ez megfelel $CuSO_45H_2O$	lemért CuO mennyisége	a minta CuO tartalma	ez megfelel $CuSO_45H_2O$
	gramm	százalék		gramm	százalék	
I. oldat	1·5780	31·56	99·32	1·5762	31·52	99·21
	1·5802	31·60	99·46	1·5829	31·66	99·63
	1·5796	31·59	99·42	1·5739	31·48	99·06
	1·5781	31·56	99·33	1·5710	31·42	98·88
	1·5830	31·66	99·64	1·5813	31·63	99·63
	1·5827	31·65	99·61	1·5855	31·71	99·79
	1·5763	31·52	99·21	1·5795	31·59	99·41
	1·5804	31·60	99·48	1·5792	31·58	99·39
II. oldat	1·5811	31·62	99·51	1·5818	31·64	99·56
	1·5804	31·61	99·52	1·5813	31·63	99·53
	1·5858	31·72	99·81	1·5817	31·63	99·55
	1·5810	31·62	99·51	1·5793	31·59	99·40
	1·5815	31·63	99·54	1·5838	31·68	99·68
	1·5810	31·62	99·51	1·5771	31·54	99·26
	1·5803	31·61	99·52	1·5663	31·33	98·58
	1·5812	31·62	99·52	1·5768	31·54	99·26
Minimum:	1·5763	31·52	99·21	1·5663	31·33	98·58
Maximum:	1·5858	31·72	99·81	1·5855	31·71	99·79
	Átlag:	**31·6125**	**99·50**		**31·570**	**99·35**

Az eljárás előnyeit az alábbiakban foglalhatom össze: Nem igényel különös berendezést, a vizsgálatra könnyen kaphatunk jó átlagmintát, miután 50, vagy 100 gr.-ot oldunk fel 500, vagy 1000 cm^3-re. Egy meghatározáshoz 5 gr. anyagot veszünk a kisérleti hiba tehát csak meghusszorozódik.

Minthogy a közölt eredményeket egy bizonyos minden egyes esetben azonos módon végrehajtott, eljárás alapján nyertem; az eljárás felülvizsgálatát ugyanilyen módozatok mellett ajánlanám a következőkben:

A vizsgálatra szánt rézgálic mintából jó átlagmintát veszünk, illetőleg a beküldött mintát jól összekeverjük. Lemérünk azután belőle pontosan 100 gr.-ot és feloldjuk azt 400—500 %m³ vízben, az oldatot megsavanyítjuk 60 %m³ higított (1 : 5) kénsavval s jól összekeverve 1000 %m³-re felhigítjuk és papiroson leszűrjük. 50 %m³-t eme oldatból belemérünk jó kiöntős, belül kifogástalan mázu félgömbalakú porcelláncsészébe és hozzáadunk 20 %m³ NaH_2PO_2 oldatot (200 gr. 1 literben). Dróthálóra állítjuk a porcellán csészét, s alája gombafeltéttel ellátott lámpát teszünk és pontosan 10′ melegítjük. A melegítés 4—5′-ében felhabzik a csésze tartalma s felszinén egybefüggő csapadék válik le, a mely az 5—6′-ben szétszakadozik és a folyadékba visszaesik. Ekkor fecskendő palackból vékony vízsugárral körülmossuk a csésze belső szélét és visszamossuk a folyadékba a csésze szélére felhuzódott csapadékot. 10′ mulva — a melegítés kezdetétől számítva — a folyadék teljesen megtisztul és a csapadék összefüggő likacsos külsejü tömeg alakjában leülepszik. Ekkor meggörbített végü vastagabb üvegbot segélyével széjjelnyomkodjuk a csapadékot s a folyadék tisztáját rögtön leszűrjük. A szűrletből egy keveset H_2S vízzel elegyítünk. Háiom ízben forró vízzel ülepítve mossuk a csapadékot s minden egyes esetben szétnyomkodjuk azt az üvegbottal. Majd a szűrőre visszük a csapadékot s forró vízzel mindaddig mossuk, a míg a mosóvíz savanyú kémhatást már nem mutat. A szűrőt és a csapadékot kiszáríthatjuk a tölcsérben. A mosóvíz lecsepegése után azon mód nedvesen is beletehetjük azt a tégelybe és ott száríthatjuk ki. A szárítást gyorsíthatjuk avval, hogy a mosóvíz lecsepegése után borszeszszel szorítjuk ki a csapadékhoz s a szűrőhöz tapadt vizet.

A csapadékot szűrőpapirral együtt lemért porcellán-, vagy kvarc, tégelybe teszük, két óra hosszáig izzítjuk és a szokásos módon mérjük. Biztonság kedvéért $^1/_4$ óráig újból izzítjuk s ismét mérjük. Rendszerint a második mérés alkalmával, a mikor már előre felrakjuk a mérlegre a súlyt egypár $^1/_{10}$ mgr.-al csekélyebb súlyt találunk.

A lemért kuprioxyd 3·147-el szorozva adja a rézszulfát mennyiségét kristályos rézgálicban kifejezve.

A kvarctégely alkalmasabb a porcellántégelynél. Előbbiek melegítésénél semmiféle különösebb elővigyázatra nincsen szükség. A vékony falu porcellántégelyek közül sok csak 2—3 meghatározáshoz volt használható, mert elrepedtek. Az általam használt 8 kvarctégely közül tönkre egy sem ment s el sem repedt, s minden sérülés nélkül sok meghatározást bírt ki.

Az előzőkben közölt kisérleteim kapcsán, a réz minőleges kimutatására és felismerésére használt reakciók érzékenységét is tanulmányoztam. Készítettem négy liter különböző töménységű rézgálic oldatot, a melyek literenként 1·0, 0·10, 0·05 és 0·01 gr. tiszta kristályos rézgálicot tartalmaztak. A higítás tehát 1 : 1000, 1 : 10,000, 1 : 20,000, 1 : 100,000-hez volt. Eme oldatok mindegyikéből 20—20 c/m^3-t vettem a vizsgálathoz. Az egyik részletet megsavanyítottam 1 c/m^3 HCl-al és H_2S vízzel elegyítettem. A másik részletet tultelitettem ammoniákkal. A harmadik részletet megsavanyítottam 1 c/m^3 ecetsavval és ugyanennyi normál sárgavérlugsó oldattal elegyítettem. Mind a négy oldattal így végeztem a minőleges reakciókat.

Az 1 : 1000-hez arányban készült oldat 20 c/m^3-e 0·02 gr. kristályos rézgálicot tartalmaz. Mindhárom kémszerrel rögtön és határozott reakciót adott.

Az oldatra előbb reá rétegeztem a H_2S vizet, mindjárt erős reakció mutatkozott, összerázáskor pedig csapadék képződött.

Az 1 : 10,000-hez arányban készült oldat 20 c/m^3-e 0·002 gr. kristályos rézgálicot tartalmazott. A folyadékra rétegezett H_2S víz rögtön adott reakciót összerázás után az egész folyadék megbarnult. Az ammoniákkal elegyített oldat fehér alapon hossztengelyén át megnézve határozottan kék színű volt, a sárga vérlugsó oldata rögtön jellemző szineződést okozott.

Az 1 : 20,000-hez arányban készült oldat 20 c/m^3-e 0·001 gr. kristályos rézgálicot tartalmazott. Az oldatra rétegezett H_2S víz az érintkezés helyén barna színű gyűrűt eredményezett. Az ammoniákkal elegyített oldat hossztengelyén át megnézve határozottan kék színű volt. Sárga vérlugsó oldatával állás után csapadék képződött.

Az 1 : 100,000-hez arányban készített oldat 20 c/m^3-re 0·0002 gr. kristályos rézgálicot tartalmazott. A H_2S vízzel elegyített oldat tiszta és átlátszó maradt, de fehér alapon hossztengelyén át megnézve sárgásbarna színű volt. Az ammoniákkal elegyített oldat tiszta átlátszó maradt a hossztengelyen megnézve is szintelen, átlátszó volt. A sárga vérlugsó oldatával elegyített oldat 10′ múlva határozatlan színt öltött.

A különböző töménységü oldatokat sárga vérlugsó oldatával elegyítve nem csak azonnal, hanem 48 óra eltelte után is megfigyeltem.

A 0·02 és 0·002 gr.-ot tartalmazó oldatokban, 48 óra mulva erős, illetve elég sok és jellemző színű csapadék ülepedett le. Az 0·001 gr.-ot tartalmazó oldat 48 óra mulva igen csekély mennyiségü, de jellemző színű csapadékot ülepített le, mely jól látható fehér színű alapon és határozott színű. A 0·0002 gr.-ot tartalmazó oldatban 48 óra mulva sincsen csapadék, de az oldat sötét kékes zöld színt öltött.

Előző eredmények szerint 1 : 20,000-hez töménységű oldat 20—20 cm^3-ében, illetve 0·001 gr. kristályos rézgáliccal a reakció mindhárom kémszerrel határozott és ezekkel, ennyi rézgálicban foglalt réz biztosan kimutatható.

Összefoglalás.

1. A rézgálicban a réz mennyileges meghatározására alkalmas a nátriumhypofoszfit.

2. Az eljárás előnyei, hogy rövid idő alatt ád pontos eredményeket, különös berendezéseket vagy eszközöket nem igényel, jó átlagmintát kapunk a vizsgálathoz és a kisérleti hibát is csökkenthetjük az által, hogy egy meghatározáshoz 5 gr. anyagot veszünk.

3. A tiszta kristályos rézgálic számitott kuprioxyd tartalma 31·78%. NaH_2PO_2-al tiszta kristályos rézgálicban 31 meghatározás átlagában 31·60% kuprioxydot találtam. E 31 meghatározás közül 19-nél találtam ennyi, vagy ennél több (a legnagyobb mennyiség 31·72%) kuprioxydot.

Referat.

Quantitative Bestimmung des Kupfers mittels unterphosphoriger Säure

Von Dr. R. Windisch.

Aus der königlich ungarischen agrikulturchemischen Versuchsstation in Keszthely.

Die quantitative Bestimmung des Kupfers mittels unterphosphoriger Säure war schon von *Gibbs* vorgeschlagen worden. Auch *Chauvenet* empfahl dieses Verfahren. In neuerer Zeit haben *Mawrow* und *Muthmann* diese Bestimmungsart des Kupfers empfohlen. *P. B. Dallimore* benützte in allerneuester Zeit dieses Verfahren zur Wertbestimmung des Kupfervitrioles und empfiehlt es sehr.

Im Laufe des Jahres 1911 erschien die Arbeit von *Hanuss* und *Soukup*. Sie halten dieses Verfahren *zur genauen Bestimmung des Kupfers* und zur Trennung desselben von Cd, Zn und anderen Metallen für *ungeeignet*.

Bei verschiedenen von mir ausgeführten qualitativen Versuchen fand ich, daß 2·5 gr Kupfervitriol mit 2 gr NaH_2PO_2 in Wasser gelöst in Gegenwart von 3 cm^3 verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) 10, lang erwärmt vollkommen reduziert werden und das Filtrat kupferfrei war. Dann führte ich einige orientierende quantitative Versuche aus. Die erhaltenen Resultate waren zufriedenstellend. Später führte

ich folgende Versuche aus: Ich krystallisierte einen im Vorrate befindlichen Kupfervitriol einmal um. Derselbe war als chemice purum bezeichnet, enthielt aber — ungleichförmig verteilt — Eisen in Spuren. Eine Partie desselben wurde in heißem Wasser, eine andere in kaltem Wasser gelöst und die filtrierten Lösungen krystallisiert. So erhielt ich zwei — auf verschiedene Weise umkrystallisierte — Kupfervitriole. Der im kaltem Wasser ungelöst gebliebene Teil des Vitrioles wurde ebenfalls gelöst und krystallisiert. Das bei den quantitativen Bestimmungen abgeschiedene Kupfermetall wurde zu Kupferoxyd geröstet und abgewogen. Die gesammelten CuO-e löste ich in verdünnter Schwefelsäure und krystallisierte auch dieses Präparat.

Von diesen verschieden Kupfervitriolen löste ich je 100 gr in Wasser. Jede Lösung wurde mit 60 cm^3 Schwefelsäure (1:5) angesäuert, zum Liter aufgefüllt und filtriert. Mit jeder dieser Lösungen führte ich 16 quantitative Bestimmungen aus. Den Krystallwassergehalt dieser vier Kupfervitriole bestimmte ich auch.

Zu jedem quantitativen Versuche verwendete ich je 50 cm^3 der oberwähnten 10%-igen Lösungen.

Von den vier Präparaten enthielten drei weniger, eines etwas mehr Krystallwasser als es der Theorie entspricht. Die Menge des zu einer Bestimmung verwendeten Kupfervitrioles war daher in einigen Fällen etwas größer, in einigen Fällen etwas geringer wie 5 gr. Die gefundenen Werte wurden auf $CuSO_45H_2O$ berechnet. Im Mittel von je 16 Bestimmungen fand ich in den erwähnten 4 Kupfervitriolproben 98·79%, 99·15%, 98·82%, 99·04% $CuSO_45H_2O$ (Niedrigst 98·79% Höchst 99·15%), das Mittel sämtlicher Bestimmungen beträgt **98·95**%.

Nun bereitete ich mir Kupfervitriolmischungen — je 100 gr — mit Eisenvitriol (bereitet nach dem deutschen Arzneibuche). Der Gehalt an letzterem war in einzelnen Proben 1·0, 5, 10, 50 und 75%. Jede dieser Mischungen wurde zu einem Liter gelöst und mit jeder Lösung 16 quantitative Kupferbestimmungen ausgeführt. Das Kupfersulfat, mit welchem die 1, 5 und 10%-ige Mischung bereitet war, war in drei gesonderten Partien mittels NaH_2PO_2 auf ihren Kupfervitriolgehalt untersucht. Es war im Mittel von 36 quantitativen Bestimmungen 98·64%-ig. Als Mittel von je 16 quantitativen Bestimmungen fand ich in der 1%-igen 98·17%, in der 5%-igen 94·19%, in der 10%-igen Mischung 89·43% $CuSO_45H_2O$. Aus dem obigen Befunde berechnet (98·64%-iger Vitriol) hätte ich finden müssen 97·65%, 93·71%, 88·78% Kupfervitriol. Das Kupfersulfat, mit welchem die 50- und 75%-ige Mischung bereitet wurde, war im Mittel von 16 quantitativen Bestimmungen 99·04%-ig. Erstere enthielt 49·64%, letztere 24·59% Kupfervitriol. Berechnet hätte ich 49·52, respektive 24·76% finden müssen.

Wir ersehen nun aus den oben angeführten Zahlen, daß in den Eisenvitriol enthaltenden Kupfersulfaten nicht der berechnete Gehalt gefunden wurde. Bei vier Proben fand ich einen höheren, bei einer einen geringeren Gehalt. Das Kupfer war als CuO gewogen.

Die Differenz zwischen dem berechneten und gefundenen Gehalte in CuO ausgedückt betrug:

Eisenvitriol in %-en:

1%	5%	10%	50%	75%
+0·165	+0·152	+0·206	+0·038	—0·053

Zwischen diesen Werten und dem Eisenvitriolgehalte ist kein Zusammenhang zu erkennen, sie wechseln ganz regellos.

Der berechnete Kupferoxydgehalt des krystallisierten reinen Kupfersulfates beträgt 31·78%.

In einem von *Merck* bezogenem Kupfervitriole bestimmte ich mittels NaH_2PO_2 den Kupferoxydgehalt in zwei Versuchsreihen. Im Mittel von je 16 Bestimmungen fand ich in der einen Versuchsreihe 31·61%, in der andern 31·57% CuO. Die Differenz des berechneten und tatsächlich gefundenen Gehaltes in %-en beträgt 0·17, beziehungsweise 0·21%.

Da bei Untersuchung der Eisenvitriol enthaltenden Kupfervitriole die Differenz zwischen dem berechneten und tatsächlich gefundenen Kupferoxydgehalte teilweise geringer und teilweise nicht höher war, wie die vorstehend angeführten Zahlen, können wir behaupten, daß das Verfahren auch bei Gegenwart von Eisenvitriol zu gebrauchen ist und dessen Gegenwart nicht störend wirkt.

Als die vorstehend angeführten Untersuchungen ausgeführt worden waren, erschien die Arbeit von *Hanuss* und *Soukoup*, nach denen das Kupfer durch die H_3PO_2 Säure und deren Salze quantitativ nicht gefällt wird. Ich führte daher noch eine Serie von quantitativen Versuchen mit chemisch reinem von *Merck* bezogenem eisenfreien Kupfervitriol aus.

Sowohl die schon erwähnten, als auch die folgenden quantitativen Bestimmungen wurden auf folgende Weise ausgeführt:

Vom Kupfervitriole wurde eine 10%-ige Lösung bereitet. Diese wurde pro Liter mit 60 cm^3 H_2SO_4 (1 : 5) angesäuert. Von dieser Lösung wurden zu jeder Bestimmung 50 cm^3 (= 5·0 gr.) genommen und diese mit 20 cm^3 NaH_2PO_2 Lösung (pro Liter 200 gr) in einer halbkugelförmigen Porzellanschale, welche innen gut glasiert sein muß und auch einen guten Ausguß besitzt, auf einem Drahtnetze mit einem Pilzbrenner 10′ lang erwärmt und das ausgeschiedene Kupfer *sofort* abfiltriert.

Das Kupfer wurde mit heißem Wasser dreimal dekantiert und dann auf dem Filter vollkommen ausgewaschen. Das Auswaschen wurde mit Methylorangelösung kontrolliert. Nach Abtropfen des Waschwassers wurden Niederschlag und Filter in einen abgewogenen Quarztiegel auf einer Asbestplatte getrocknet, dann über einem Teklubrenner 2 Stunden lang erhitzt und das erhaltene CuO auf übliche Weise gewogen. Der Sicherheit wegen wurde nach dem Abwägen der Tiegel noch eine weitere $^1/_4$ Stunde lang erhitzt und von neuem gewogen. Bei der zweiten Wägung wurde in den meisten Fällen dasselbe Gewicht gefunden. Manchmal war es um einige 0·1 mg-e geringer.

In dem von *Merck* bezogenen Kupfervitriole bestimmte ich den Krystallwassergehalt und von diesem Präparate wog ich eine solche Menge ab, die 100 gr $CuSO_4 5H_2O$ entsprach (100·14, 100·12 gr). Diese Menge wurde in Wasser gelöst angesäuert, zum Liter aufgefüllt und filtriert. Mit diesen zwei Lösungen führte ich je 16 quantitative Bestimmungen aus, mit 50 cm^3 der Lösung. Von jeder Lösung wurden 8 Teile à 50 cm^3 mit einer Lösung von NaH_2PO_2 chemice purum, 8 mit einer Lösung von NaH_2PO_2 chemice purissimum reduziert.

Bei meinen orientierenden Versuchen fand ich, daß das Kupfer durch die NaH_2PO_2 Lösung quantitativ gefällt wird und das Filtrat kupferfrei ist.

Bei den vorerwähnten Versuchen prüfte ich daher das Filtrat *nicht* in allen Fällen auf die Gegenwart von Kupfer.

Mit Rücksicht auf die Arbeit von *Hanuss* und *Soukoup* sammelte ich bei der Untersuchung des chemisch reinen Kupfersulfates sämtliche Filtrate der Einzelbestimmungen getrennt und prüfte diese mit H_2S, Ammoniak und Ferrocyankalilösung auf die Gegenwart von Kupfer.

Bei den 16 Filtraten der ersten Versuchsserie erhielt ich mit *keinem der* erwähnten Reagenzien eine Reaktion. Bei der zweiten Serie gab Ammoniak *mit keinem* der Filtrate eine Reaktion. 5 Filtrate reagierten gering mit H_2S Wasser. Dieselben Filtrate gaben mit Ferrocyankalilösung auch eine geringere Reaktion, welche aber nur in 3 Fällen deutlich war, in 2 Fällen war sie unbestimmt und undeutlich.

Es wurde gefunden CuO in der ersten Serie im Mittel von je 8 Bestimmungen *31·595*$^0/_0$ mit dem einen und *31·579*$^0/_0$ mit dem anderen Reduktionsmittel.

Es ist daher kaum von Belang, ob wir NaH_2PO_2 chemice purum, oder purissimum anwenden. Dies ist insofern erwähnenswert, weil das eine Präparat pro kg 5·75, das andere 23 Kronen kostet.

Nun wollen wir das im Filtrate befindliche Kupfer außer acht lassen und nur die tatsächlich gefundene CuO Menge betrachten. In der ersten Versuchsreihe waren im Mittel von 16 quantitativen

Bestimmnngen *31·585*%, bei der zweiten 31·60% CuO gefunden Die einzelnen Bestimmungen zeigten eine sehr gute Übereinstimmung Bei der Analyse des reinen Präparates gab es eine ganze Serie von Einzelbestimmungen, bei welchen eine Differenz nur in der dritten Dezimale vorkam. Bei den Bestimmungen der Serie «A» waren solche 12, in der Serie «B» 8.

Der berechnete CuO Gehalt des reinen Kupfervitrioles beträgt 31·7835%. Es wurden gefunden im Mittel (16 Bestimmungen) mit dem einen Reduktionsmittel 31·61%, mit dem anderen 31·57%. Die Differenz zwischen dem berechneten und gefundenen CuO Gehalte beträgt daher 0·17, beziehungweise 0·21%.

Unter 16 Bestimmungen wurden bei der einen Versuchsreihe in 12 Fällen, bei der anderen in 7 Fällen 31·60% oder mehr CuO gefunden.

Das Mittel sämtlicher Analysen ergab einen um 0·19% niedrigeren CuO Gehalt, wie der berechnete.

Nach Angabe der Literatur ist die elektrolytische Kupferbestimmungsmethode die genaueste. *Classen* fand im Mittel von 4 Bestimmungen, in zwei Versuchsreihen 31·64, 31·61% CuO im chemisch reinen Kupfervitriole, woraus sich selber als 99·59, 99·46%-ig berechnet. Bei der Elektrolyse wurden im Mittel von 8 Bestimmungen um *0·15*% weniger CuO gefunden als berechnet.

Bei der Untersuchung des chemisch reinen Kupfervitrioles fand ich in der zweiten Versuchsreihe unter 16 Bestimmungen in 13 Fällen 31·50% oder mehr CuO. Wenn wir von dieser Serie diejenige Bestimmung, mit welcher nur 31·33% CuO gefunden worden war, ausschliessen, berechnet sich das Mittel statt 31·570% auf 31·589%.

Das Mittel von 31 Bestimmungen der beiden Versuchsreihen beträgt auf diese Weise berechnet 31·60% CuO. So ist der gefundene CuO Gehalt um 0·18% geringer, wie der berechnete. Die Differenz zwischen der elektrolytisch und durch Reduktion mit NaH_2PO_2 gefundenen CuO Menge beträgt rund 0·03% (0·0281%).

Auf Grund vorstehender Versuche ist das Verfahren zur Untersuchung und Wertbestimmung des Kupfervitrioles geeignet und ich empfehle den Fachgenossen, die Methode in der Ausführung des hiesigen Laboratoriums zu überprüfen und die Resultate ihrer Untersuchungen zu veröffentlichen.

Nach Verfassers Ansicht sind die Vorteile der Methode folgende: Zur Ausführung sind keine besonderen Einrichtungen notwendig. Eine gute Mittelprobe ist leicht zu erhalten, da 50 oder 100 gr Kupfervitriol gelöst werden. Zu einer Bestimmung werden 5 gr genommen, wodurch der Versuchsfehler nicht übermässig gross werden kann.


3 0112 061731862